

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013477901      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2000-649844/ 200063  
XRAM Acc No: C00-196880  
XRPX Acc No: N00-481815

**Toner for developing latent images in electrophotography has specific size, ethanol is added to sample liquid and sample with predetermined ethanol content has preset transmittance for light of specific wavelength**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000242027	A	20000908	JP 9943882	A	19990222	200063 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9943882 A 19990222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000242027	A	17	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 2000242027 A

NOVELTY - Toner (13) having toner particle and hydrophobic silica fine powder has weighted mean particle size (D4) of 3.5 or 6.5  $\mu\text{m}$  and 3 volume% (vol.%) or less of particles with size of 10.1  $\mu\text{m}$  or more. Ethanol is added to sample liquid (SL) containing 0.025 g of toner and transmittance of SL for light of wavelength 780 nm are at least 90%, 85% and 60%, respectively for ethanol content of 25-37, 38 and 40 vol.%.

DETAILED DESCRIPTION - Toner comprising toner particle and hydrophobic silica fine powder has weighted mean particle size (D4) of 3.5 or 6.5  $\mu\text{m}$  and 3 volume% (vol.%) or less of particles with size of 10.1  $\mu\text{m}$  or more. Ethanol is added at the rate of 0.5 ml/minute to a sample liquid containing 0.025 g of toner for measuring hydrophobic property such that sample liquid comprising 75 vol.% of water and 25 vol.% of ethanol is contained in a container of capacity 70 ml. Transmittance of light with wavelength of 780 nm for sample liquid containing 25-37, 38 and 40 vol.% of ethanol are 90% or more, 85% or more and 60% or more, respectively. INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) image formation which involves forming a static charge image on a static charge image carrier (1), developing the image by image development unit (4) using a toner and toner image formed is transferred on a transfer material (9) through an intermediate transfer object. Toner image is subsequently fixed on the transfer material by a fixing unit (12) to form a fixing image; (ii) image formation apparatus which has a static charge image carrier and image development unit arranged integrally. A receipt part for image development unit is provided which contains the toner which has at least a toner particle and hydrophobic silica fine powder.

USE - For developing static charge images in electrophotographic method.

ADVANTAGE - As toner particles with hydrophobic property are used for image formation, smudging of images is prevented at high temperature and transfer efficiency is improved. As drum scrapping property is reduced, life span of drum is increased.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the outline of the image forming apparatus.

Latent image carrier (1)

Image development apparatus (4)

Transfer apparatus (9)

Fixing apparatus (12)

Toner (13)

pp; 17 DwgNo 3/4

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ELECTRICAL POWER AND ENERGY - Preferred

Transmittance: The transmittance of sample liquid for hydrophobic property measurement of toner with 38 vol.% of ethanol is 90% or more. The molecular weight distribution of toner containing binder resin and coloring agent measured by gel permeation chromatography shows a peak area of at least  $0.5 \times 10^4$ - $5 \times 10^4$  and  $1 \times 10^5$ - $5 \times 10^6$  respectively.

IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Composition: Alternately methanol is dropped at a velocity of 1.3 ml/minute to sample liquid to which 0.06 g of hydrophobic silica fine powder is added. The water containing methanol liquid so formed has 40 vol.% of water and 60 vol.% of methanol. Transmittance of sample liquid for light of wavelength 780 nm are 90% or more when methanol content in sample liquid is 60-72 vol.%, 71 vol.%, 74 vol.% and 85% or more when methanol content is 76 vol.%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-242027  
(P2000-242027A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 3 G	9/08	G 0 3 G	9/08
	9/087		3 2 5
	15/08		3 7 5
	5 0 7	15/08	5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-43882

(22)出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 田村 修

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 CA04 CA12 CA26

CB13 EA05 EA06 EA07 EA10

FC01

2H077 AD06 AD13 AD17 AD23 AD36

AE03 BA09 EA13 EA16 FA22

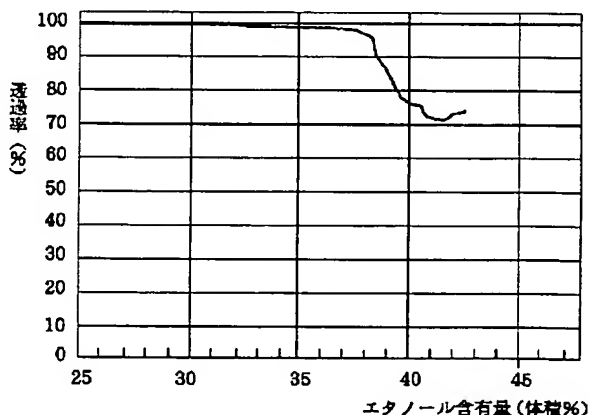
(54)【発明の名称】 トナー、画像形成方法、及び装置ユニット

(57)【要約】

【課題】 ドラム融着や画像流れを生じず、転写効率が良好でドラム削れを抑制できるトナー、該トナーを用いる画像形成方法、装置ユニットの提供。

【解決手段】 トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーにおいて、トナーが有する疎水特性を、特定条件下でのエタノール滴下透過率曲線で表した場合に、トナーの疎水特性が、①エタノール含有率25乃至37体積%における透過率が90%以上、②エタノール含有率38体積%における透過率が85%以上、且つ、③エタノール含有率40体積%における透過率が60%以上であり、トナーの重量平均粒径(D<sub>4</sub>)が3.5乃至6.5 $\mu$ mであり、粒径10.1 $\mu$ m以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であるトナー、該トナーを用いる画像形成方法、装置ユニット。

実施例4のトナーについてのエタノール滴下透過曲線



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーにおいて、トナーが有する疎水特性を、エタノール25体積%及び水75体積%からなる含水エタノール液を70ml保有する容器に精秤したトナー0.025gを添加して作製した測定用サンプル液に、エタノールを0.5ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定することによって作成したエタノール滴下透過率曲線で表した場合に、トナーの疎水特性が、

①エタノール含有率25乃至37体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が90%以上であり、且つ、

②エタノール含有率38体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が85%以上であり、且つ、

③エタノール含有率40体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が60%以上であって、トナーの重量平均粒径(D4)が3.5乃至6.5 $\mu$ mであり、粒径10.1 $\mu$ m以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 エタノール含有率38体積%におけるトナーの疎水特性測定用のサンプル液の透過率が90%以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 トナー粒子が、少なくとも結着樹脂及び着色剤から構成されており、該結着樹脂が、テトラヒドロフラン(THF)不溶分を有さず、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)において測定される分子量分布において、少なくとも $0.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 及び $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ の領域に夫々ピークを有するスチレン系樹脂である請求項1又は請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 疎水性シリカ微粉体の疎水特性を、メタノール60体積%及び水40体積%からなる含水メタノール液を70ml保有する容器に精秤した疎水性シリカ微粉体0.06gを添加して作製した測定用サンプル液に、メタノールを1.3ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定することによって作成したメタノール滴下透過率曲線を用いて表した場合に、疎水性シリカ微粉体の疎水特性が、

①メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上であり、且つ、

②メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である請求項1に記載のトナー。

【請求項5】 更に、メタノール含有率71体積%における疎水性シリカ微粉体の疎水特性測定用のサンプル液の透過率が90%以上である請求項5に記載のトナー。

【請求項6】 更に、メタノール含有率76体積%における疎水性シリカ微粉体の疎水特性測定用のサンプル液の透過率が85%以上である請求項5に記載のトナー。

【請求項7】 静電荷像担持体上に静電荷像を形成し、該静電荷像をトナーを用いる現像手段によって現像して静電荷像担持体上にトナー画像を形成し、該トナー画像を中間転写体を介して或いは介さずに転写材上に転写し、更に、該転写材上のトナー画像を定着手段によって定着して定着画像を得る画像形成方法において、上記静電荷像の現像に、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーであって、該トナーの有する疎水特性を、エタノール25体積%及び水75体積%からなる含水エタノール液を70ml保有する容器に精秤したトナー0.025gを添加して作製した測定用サンプル液に、エタノールを0.5ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定することによって作成したエタノール滴下透過率曲線で表した場合に、トナーの疎水特性が、

①エタノール含有率25乃至37体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が90%以上であり、且つ、

②エタノール含有率38体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が85%以上であり、且つ、

③エタノール含有率40体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が60%以上であり、トナーの重量平均粒径(D4)が3.5乃至6.5 $\mu$ mであり、粒径10.1 $\mu$ m以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 少なくとも静電荷像担持体及び現像手段が一体的に設けられ、且つ画像形成装置本体に着脱可能に構成されている装置ユニットにおいて、上記現像手段が、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーを収納するための収納部を具備し、且つ該収納部に収納されているトナーが、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーであって、該トナーの有する疎水特性を、エタノール25体積%及び水75体積%からなる含水エタノール液を70ml保有する容器に精秤したトナー0.025gを添加して作製した測定用サンプル液に、エタノールを0.5ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定することによって作成したエタノール滴下透過率曲線で表した場合に、トナーの疎水特性が、

①エタノール含有率25乃至37体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が90%以上であり、且つ、

②エタノール含有率38体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が85%以上であり、且つ、

③エタノール含有率40体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が60%以上であり、トナーの重量平均粒径(D4)が3.5乃至6.5 $\mu$ mであり、粒径10.1 $\mu$ m以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であることを特徴とする装置ユニット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法の如き静電荷像潜像を顕像化するためのトナー、該トナーを使用する画像形成方法及び該トナーを有する装置ユニットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、複写機及びレーザープリンターの如き電子写真技術を用いた画像形成装置に対する需要が多様化し、より一層の高精細化、高画質化した画像が求められている。それに伴い、画像形成に使用されるトナーは、従来以上に粒子径が細かいものが使用される傾向がある。更に今日では、環境問題に対する配慮より、オゾンが発生するコロナ帯電器を使用せずに接触帯電部材で感光体を帯電させる方法が採用されるようになってきている。しかし、接触帯電部材で感光体を帯電させる方式の場合は、特に、高温・高湿（多湿）環境下において、クリーニング部材で良好にクリーニングされないトナーの微細粒子が帯電部材で圧着されることが起こり、静電荷像担持体である感光ドラム表面に付着する現象（以下、「ドラム融着」と呼ぶ）が発生し易くなる。これに対して、クリーニング特性を強化するためにクリーニング部材の機能を強化させると、ドラムの削れ量が増大し、この結果、ドラム電位変化等の弊害が生じ易くなる。従って、これらの問題の根本的な対策の一つとして、トナー画像の転写効率の向上を図り、ドラム上に極力トナーを残留させないことが望まれている。

【0003】トナーの転写高率を向上させ、上記の問題を解決する手段として、トナー粒子表面に添加剤（以下「外添剤」と呼ぶ）を付与することが行なわれており、この観点から検討された外添剤としては、下記のもの挙げられる。例えば、特開昭61-287174号公報に記載されている、ヘキサメチルジシラザン（HMD S）からなるカップリング剤で処理後、オイル処理をして得られる疎水性シリカ微粉体、或いは、特開平5-80584号公報に記載されている疎水性シリカ微粉体等があり、これらを使用することによって、ある程度の改善が図られることがわかっている。しかし、近年の高画質化の要請から、より一層のトナーの小粒径化が進み前記の現象は更に顕著になり、上記の処理が施された疎水性シリカ微粉体を用いることで全てを解決することは困難な状況となっている。

【0004】更に、トナーが高温・多湿の環境下で使用される場合には、プリント時に発生する紙粉、オゾン等によって形成される低電気抵抗物質により、感光体表面に形成される静電潜像が著しく損なわれるという現象（以下、「画像流れ」と呼ぶ）が生じ易い。この画像流れを防止する手段として、特開昭60-32060号公報に2種類のBET比表面積を有する無機微粉体を含むさせたトナーが開示されている。しかし、本発明者らが

検討したところ、ドラム融着を防止する目的で、例えば、前述した特開昭61-287171号公報で開示されているHMD S処理後、オイル処理をして得られる疎水性シリカ微粉体を上記トナーの外添剤として使用した場合には、満足できる画像流れの防止効果を得ることはできず、ドラム融着防止と画像流れの抑制の効果を同時に達成することはできないことがわかった。

【0005】又、別の問題として、上記したような画像流れの防止効果の高いトナーは、通常の場合、ドラムを削り易いトナーであるといえ、このようなトナーを使用した場合には、ドラム寿命の低下の問題が生じてくる。更に、この場合には、ドラム表面が荒れることで、転写効率の低下が生じ、それが原因となってドラムのクリーニング不良、帯電ローラーの汚れ等の問題が生じてくるのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、全ての環境下において、ドラム融着を発生させることのないトナーを提供することにある。又、本発明の目的は、高温・高湿環境下においても、画像流れを生じさせることのないトナーを提供することにある。又、本発明の目的は、転写効率の良好なトナーを提供することにある。又、本発明の目的は、ドラム削れを抑制し、ドラムの使用期間の長寿命化を達成できるトナーを提供することにある。更に、本発明の目的は、上記トナーを使用することによって優れた効果が得られる画像形成方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、上記トナーが充填されている優れた効果が得られる装置ユニットを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーにおいて、トナーが有する疎水特性を、エタノール25体積%及び水75体積%からなる含水エタノール液を70ml保有する容器に精秤したトナー0.025gを添加して作製した測定用サンプル液に、エタノールを0.5ml/min.の滴下速度で添加しながら波長780nmの光で透過率を測定することによって作成したエタノール滴下透過率曲線で表した場合に、トナーの疎水特性が、①エタノール含有率25乃至37体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が90%以上であり、且つ、②エタノール含有率38体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が85%以上であり、且つ、③エタノール含有率40体積%における上記測定用サンプル液についての透過率が60%以上であり、トナーの重量平均粒径（D<sub>4</sub>）が3.5乃至6.5μmであり、粒径10.1μm以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であることを特徴とするトナーである。

【0008】更に、本発明は、静電荷像担持体上に静電荷像を形成し、該静電荷像をトナーを用いる現像手段によって現像して静電荷像担持体上にトナー画像を形成し、該トナー画像を中間転写体を介して或いは介さずに転写材上に転写し、更に、該転写材上のトナー画像を定着手段によって定着して定着画像を得る画像形成方法において、上記静電荷像現像用トナーを使用することを特徴とする画像形成方法である。

【0009】更に、本発明は、少なくとも静電荷像担持体及び現像手段が一体的に設けられ、且つ画像形成装置本体に着脱可能に構成されている装置ユニットにおいて、上記現像手段が、トナー粒子及び疎水性シリカ微粉体を少なくとも有するトナーを収納するための収納部を具備し、且つ該収納部に収納されているトナーが、上記静電荷像現像用トナーであることを特徴とする装置ユニットである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者等は、トナーの粉体としての表面特性に着目し、トナーがある特定溶媒に対して一定の濡れ特性（疎水特性）を有するものであれば、ドラム融着防止と画像流れの抑制の効果を同時に達成することが可能になる等、本発明の課題を同時に解決できることを知見して本発明に至った。即ち、本発明では、トナーの表面の疎水特性の測定に、特定の条件下でのエタノール滴下透過率曲線を用い、該曲線が特定の要件を満足する状態にあるトナーに特定することによって、本発明の優れた効果を達成する。

【0011】上記透過率曲線は、特定の濃度の含水エタノール液中に、特定量のトナーを加えてトナーの疎水性特性を測定するためのサンプル溶液を調製し、これに一定の滴下速度でエタノール溶液を添加していった場合におけるサンプル溶液の透過率の変化を連続的に測定できるように構成された装置を用いることによって測定される。そして、このようにして得られた透過率曲線が特定の要件を満足する疎水特性を有するトナーが本発明のトナーであり、本発明の所期の目的であるドラム融着の問題と画像流れの問題とを同時に解決し得るトナーが特定される。エタノール溶液に対するトナーの濡れ性は、トナーを構成する原材料の種類によって変化する。例えば、結着樹脂、離型剤、外添剤等の種類や性状によっても変化する。更には、磁性トナーにおいては、トナー粒子表面への磁性体の露出状態によっても変化すると考えられる。特に、本発明で規定するトナーの濡れ性に大きな影響を及ぼしているのは、結着樹脂、及び外添剤として使用されるシリカ微粉体であると考えられる。従って、トナーを製造する場合に、これらの種類や性状を適宜に設計することで本発明のトナーを容易に得ることができる。

【0012】先ず、本発明のトナーの第一の構成要件であるトナーの疎水特性を特定するためのエタノール滴下透過率曲線について説明する。本発明のトナーにおいては、特定のトナーの疎水特性の測定方法によって得られるエタノール滴下透過率曲線が、エタノール含有率37体積%における透過率が90%以上となっていることが必要である。この場合の透過率が90%未満である場合には、ドラム融着等が悪化するのでは好ましくない。更に、エタノール含有率38体積%における透過率が85%以上を示していることを要する。この場合の透過率が85%未満の場合にも、転写効率等の悪化が見られる。更に、本発明の課題をより確実に解決するためには、エタノール含有率40体積%における透過率が60%以上であることを要する。即ち、60%未満の場合には、ドラム削れ防止等の効果が低下するので好ましくない。

【0013】本発明においては、上記したように、優れた効果が得られるトナーを特定すべく、その疎水特性をエタノール滴下透過率曲線を用いて選択するが、具体的には、その測定装置として、例えば、(株)レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pを用い、下記の条件及び手順で測定したエタノール滴下透過率曲線を利用する。先ず、エタノール25体積%と、水75体積%とからなる含水エタノール液を70ml容器中に入れ、この中に検体であるトナーを0.025gを精秤して添加し、トナーの疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。次に、この測定用サンプル液中に、エタノールを0.5ml/min.の滴下速度で連続的に添加しながら波長780nmの光で透過率を測定し、図1に示したようなエタノール滴下透過率曲線を作製する。この際に、エタノールを滴定溶媒としたのは、トナーに含有される染料、顔料、荷電制御剤等の溶出によって生じる恐れのある透過率の低下を考慮したためである。

【0014】本発明のトナーは、少なくともトナー粒子と疎水性シリカ微粉体とを有して構成されているが、先に述べたように、トナーの疎水特性に対しては、特に、トナーを構成するシリカ微粉体の疎水特性が影響を与えるので、上記した本発明トナーの疎水疎水特性を実現させるためには、シリカ微粉体の疎水特性を制御することが有効である。本発明のトナーにおいては、例えば、以下の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体が好適に用いられる。即ち、疎水性シリカ微粉体についてのメタノール滴下透過率曲線を、下記の後述するようにして測定して表した場合に、その疎水特性が、

- ①メタノール含有率60乃至72体積%における上記測定用サンプル液の透過率が95%以上であり、且つ、
- ②メタノール含有率74体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である疎水性シリカ微粉体が好適に用いられる。

更に好ましくは、メタノール含有率75体積%における上記測定用サンプル液の透過率が90%以上である疎水

性シリカ微粉体が好適である。更に、メタノール含有率76体積%における上記測定用サンプル液の透過率が85%以上である疎水性シリカ微粉体が好適に用いられる。

【0015】即ち、疎水性シリカ微粉体の疎水特性をメタノール滴下透過率曲線で特定した場合に、メタノール含有率が60乃至72体積%における透過率が95%以上、且つ、メタノール含有率が74体積%における透過率が90%以上とならない疎水性シリカ微粉体をトナー外添剤として用いると、ドラム融着、画像流れ、転写効率のいずれもが悪化する傾向があり、又、ドラム削れ量も増加する場合があることがわかった。疎水性シリカ微粉体の疎水特性を測定するメタノール滴下透過率曲線の測定方法について説明する。即ち、メタノール60体積%と、水40体積%とからなる含水メタノール液を70ml容器に入れ、この中に疎水性シリカ微粉体0.06gを精秤して添加して、疎水性シリカ微粉体の疎水特性を測定するためのサンプル液を用意し、これにメタノールを1.3ml/min.の滴下速度で連続的に添加しながら、波長780nmの光で透過率を測定することによってメタノール滴下透過率曲線を作成する。メタノール滴下透過率曲線を作製する場合もは、トナーの疎水特性においてエタノール滴下透過率曲線を作成する場合と同様に、(株)レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pを用いて求めればよい。本発明において、疎水性シリカ微粉体の疎水特性を測定する場合に、メタノールを滴定溶媒としたのは、シリカ疎水特性について、従来よりメタノール溶液が用いられた点を考慮し、従来使用されてきた疎水性シリカと本発明に用いられる疎水性シリカの疎水特性の違いを明確化できると考えたからである。

【0016】上記のようにして特定される本発明のトナーの構成材料として好適な、特有の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体について説明する。先ず、疎水化処理する前の原体としては、下記に挙げるようなケイ酸微粉体(以下、これを、原体シリカと呼ぶ)を良好に使用することができる。即ち、原体シリカとして使用するケイ酸微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式法又はヒュームドシリカと称される、所謂乾式シリカ、及び水ガラス等から製造される所謂湿式シリカの両方が使用可能であるが、特に、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、又、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカを用いることが好ましい。又、乾式シリカにおいては、製造工程において、例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等、他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であるが、本発明で使用する原体シリカとしては、それらも包含される。

【0017】本発明のトナーにおいては、その外添剤と

して、上記に挙げたようなケイ酸微粉体を原体として、その表面が均一に且つ高度に疎水化処理された疎水性シリカ微粉体を用いることが好ましいが、以下、この際に用いる疎水化処理剤について説明する。上記に挙げた原体シリカを疎水化処理するための疎水化処理剤としては、有機ケイ素化合物が好ましく用いられる。この際に使用する有機ケイ素化合物としては、例えば、シリコンオイル及び/又はシランカップリング剤が好適に使用できる。

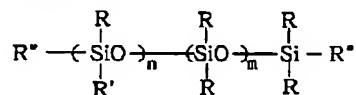
【0018】シランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラメン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々1個あたりのケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサン等が挙げられる。

【0019】又、本発明においては、原体シリカの疎水化処理剤として、シリコンオイル又はシリコンワニスも好適に使用できる。シリコンオイルとしては下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

【0020】

【化1】

一般式(I)



(但し、R：炭素数1~3のアルキル基、  
R'：アルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニル等のシリコンオイル変性基、  
R\*：炭素数1~3のアルキル又は、アルコキシ基を示すものとする。)

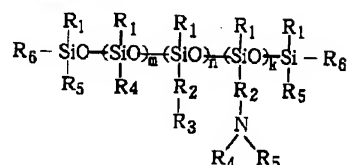
【0021】上記一般式(I)の具体例としては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が挙げられる。

【0022】本発明においては、シリコンオイルとして、下記一般式(II)で表される構造をもつ変性シリコ

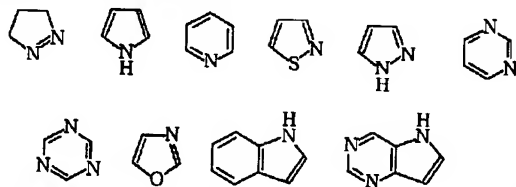
ンオイルを使用することもできる。

【化2】

一般式 (II)

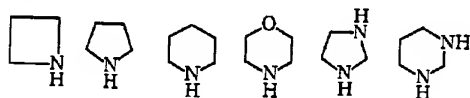


【0023】上記一般式 (II) 中、R1、R6 は、水素原子、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表わし、R2 は、アルキレン基又はフェニレン基を表わし、R3は、含窒素複素環をその構造に有する化合物を表わ



【0025】窒素有する飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

【化4】



但し、本発明は何ら上記化合物例に拘束されるものではないが、好ましくは5員環又は6員環の複素環を持つものが好ましい。

【0026】誘導体としては、上記化合物群に、炭化水素基、ハロゲン基、アミノ基、ビニル基、メルカプト基、メタクリル基、グリシドキシ基、ウレイド基等を導入した誘導体が例示される。これらは1種、又は、2種以上用いてもよい。

【0027】又、本発明に用いられるシリコンワニスとしては、例えば、メチルシリコンワニス、フェニルメチルシリコンワニス等を挙げることができ、特に、本発明においては、メチルシリコンワニスを用いることが好ましい。メチルシリコンワニスは、下記構造で示されるT<sup>31</sup>単位、D<sup>31</sup>単位、M<sup>31</sup>単位よりなるポリマーであり、且つT<sup>31</sup>単位を多量に含む三次元ポリマーである。

【0028】

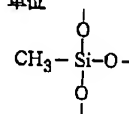
【化5】

し、R4及びR5は、水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。又、R2はなくてもよい。但し、上記のアルキル基、アリール基アルキレン基、フェニレン基は、アミンを有してもよいし、又、帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の置換基を有してもよい。又、mは1以上の数であり、n、kは0を含む正の数である。但し、n+kは1以上の正の数である。

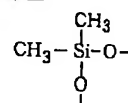
【0024】上記構造中最も好ましい構造は窒素原子を含む側鎖中の窒素原子の数が1か2であるものである。窒素有する不飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

【化3】

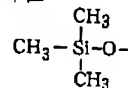
T<sup>31</sup> 単位



D<sup>31</sup> 単位



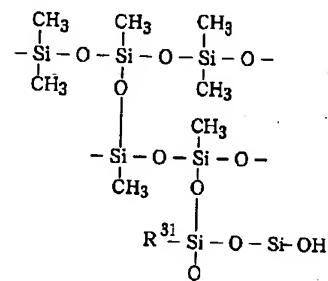
M<sup>31</sup> 単位



【0029】メチルシリコンワニス、又は、フェニルメチルシリコンワニスは、具体的には、下記構造式 (A) で示されるような化学構造を有する物質である。

【化6】

構造式 (A)



OR<sup>31</sup>は、メチル基又は、フェニル基を示す)

【0030】上記シリコンワニスにおいて、特にT<sup>31</sup>

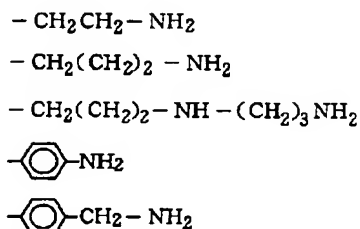


単位は、良好な熱硬化性を付与し、三次元網状構造とするために有効な単位である。シリコンワニス中に、上記 $T^{31}$ 単位が、10～90モル%、特に30～80モル%の範囲で含まれるものを使用することが好ましい。

【0031】このようなシリコンワニスは、分子鎖の末端若しくは側鎖に水酸基を有しており、この水酸基の脱水縮合反応によって硬化することとなる。この硬化反応を促進させるために用いることができる硬化促進剤としては、例えば、亜鉛、鉛、コバルト、スズ等の脂肪酸塩；トリエタノールアミン、ブチルアミン等のアミン類等を挙げることができる。このうち特にアミン類を好ましく用いることができる。

【0032】上記の如きシリコンワニスをアミノ変性シリコンワニスとするためには、前記、 $T^{31}$ 単位、 $D^{31}$ 単位、 $M^{31}$ 単位中に存在する一部のメチル基或いはフェニル基を、アミノ基を有する基に置換すればよい。アミノ基を有する基としては、例えば、下記構造式で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【化7】



【0033】これらのシリコンオイル又はシリコンワニスによる原体シリカの疎水化処理方法としては、公知技術が使用できる。例えば、シリカ微粉体とシリコンオイル又はシリコンワニスとを混合機を用いて混合する方法、シリカ微粉体中にシリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧器を用い噴霧する方法、溶剤中にシリコンオイル又はシリコンワニスを溶解させた後、シリカ微粉体を混合する方法等が挙げられる。

【0034】上記シリコンオイル又はシリコンワニスとしては、25℃における粘度が10～2,000センチストークスのものを、更には、30～15,000センチストークスのものを使用することが好ましい。即ち、その粘度が10センチストークス未満のものを使用した場合には、融着レベルが低下する。一方、2,000センチストークスを超える場合も、融着レベルが低下する。

【0035】シリコンオイル又はシリコンワニスの粘度測定は、ビスコテスターVT500（ハーケ社製）を用いて行った。いくつかあるVT500用粘度センサーの一つを選び（任意）、そのセンサー用の測定セルに測定試料を入れて測定する。装置上に表示された粘度（pas）は、cs（センチストークス）に換算した。

【0036】本発明で使用する疎水性シリカ微粉体の処

理形態としては、シランカップリング剤等や、或いは、シリコンオイル又はシリコンワニス単独で処理される場合と、両者を組合わせて処理される場合がある。その中で好ましい処理形態としては、先ず、シランカップリング処理剤で処理した後、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理することが挙げられる。その中でも特に、ヘキサメチルシラザンで処理した後、シリコンオイルで処理する形態が好ましい。

【0037】シランカップリング剤による処理方法としては、ケイ酸微粉体を攪拌等により、グラウド状としたものに、気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、ケイ酸微粉体を溶媒中に分散させてシランカップリング剤を滴下反応させる湿式処理等の方法を挙げることができる。特に好ましく用いられる方法は、シランカップリング剤を水蒸気の下、グラウド状にしたシリカ微粉体と接触させて反応させる乾式法によるものである。

【0038】シリコンオイル及び／又はシリコンワニスによる原体シリカ表面の疎水化処理方法には、公知の技術が用いられ、例えば、シリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合させてもよいし、原体シリカへシリコンオイルを噴霧する方法によってもよい。或いは、適当な溶剤に、シリコンオイルを溶解或いは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合した後、溶剤を除去して作製してもよい。

【0039】本発明で使用する疎水性シリカ微粉体の作製に良好に用いられる方法としては、シランカップリング剤で処理後、シリコンオイルを噴霧した後、200℃以上で加熱処理する方法が好適に用いられる。この際、シランカップリング剤を、原体シリカ100重量部に対して、5乃至60重量部、更に好ましくは、10乃至50重量部の範囲で添加して処理するとよい。5重量部より少ない場合には、ドラム融着が発生し易くなり、60重量部よりも多い場合には、製造上困難になる場合が生ずる。

【0040】シリコンオイル又はシリコンワニスは、原体シリカ又は処理シリカ100重量部に対して5乃至40重量部、より好ましくは、7乃至35重量部の範囲で使用する。5重量部より少ない場合は、ドラム融着が発生し易くなり、40重量部よりも多い場合には、画像流れ等の弊害が生じ易くなる。

【0041】更に、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体は、その最終的なカーボン含有量が3.0乃至13.0重量%の範囲内にあるもの、より好ましくは、4.5乃至12.0重量%の範囲内にあるものを使用するとよい。尚、本発明においては、かかるカーボンの含有量の分析には、微量炭素分析装置（堀場社製 EMI A-100型）を用いて行った。

【0042】次に、本発明のトナーの第二の構成要件

は、その重量平均粒径(D4)が3.5乃至6.5 $\mu\text{m}$ であり、粒径10.1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が3.0体積%以下であることである。本発明のトナーは、その大前提として、高画質、所謂飛び散りのない、潜像に忠実な文字等の形成を可能とすることを目的としており、このためにはトナーの粒度分布が上記に規定する範囲内にあることを要する。先ず本発明のトナーは、D4が3.5以上6.5 $\mu\text{m}$ 以下であることを要する。D4が6.5 $\mu\text{m}$ より大きい場合は、文字の飛び散りが悪化して好ましくない。一方、D4が3.5 $\mu\text{m}$ より小さい場合は、トナーの粒子間の凝集性が上昇し、カブリの弊害が発生しやすくなる。更に、粒径10.1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が3.0体積%以下でなければならない。粒径10.1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が3.0体積%より多い場合は、先述の文字の飛び散りの悪化が顕著となるからである。しかし、このような粒度分布を有するトナーを使用した場合には、確かに先述の高画質が達成されるが、トナーの粒径が小さいためにトナーの感光体への付着力が上昇し、ドラム融着問題が顕在化するために、高画質の達成とドラム融着抑制の問題を同時に解決することが困難であった。しかしながら、本発明のトナーは、トナーの感光体への付着力に影響を与える要素であるトナーの疎水特性を前述の如く特定の条件を満たすようにコントロールしたことから、高画質の達成とドラム融着抑制の抑制を同時に解決可能とするものである。

【0043】本発明においてトナーの重量平均粒径の測定は、通常用いられるコールターカウンターTA-II(コールター社製)を用いて行うが、コールターマルチサイダー(コールター社製)を用いることも可能であるが、下記の方法によって測定した。電解質水溶液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解質水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定対象の試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解質水溶液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記測定装置によりアパーチャーとして100 $\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、2.00 $\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して、これらの値から体積分布と個数分布とを算出した。

【0044】そして、体積分布から重量基準の重量平均粒径(D4)(各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする)を求め、更に体積分布から体積基準の粒径を求め、10.1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合を求めた。チャンネルとしては、2.00~2.52 $\mu\text{m}$ 未満：2.52~3.17 $\mu\text{m}$ 未満：3.17~4.00 $\mu\text{m}$ 未満：4.00~5.04 $\mu\text{m}$ 未満：5.04~6.35 $\mu\text{m}$ 未満：6.35~8.00 $\mu\text{m}$ 未満：8.00~1

0.08 $\mu\text{m}$ 未満：10.08~12.70 $\mu\text{m}$ 未満：12.70~16.00 $\mu\text{m}$ 未満：16.00~20.20 $\mu\text{m}$ 未満：20.20~25.40 $\mu\text{m}$ 未満：25.40~32.00 $\mu\text{m}$ 未満：32.00~40.30 $\mu\text{m}$ 未満の13チャンネルを用いた。

【0045】本発明のトナーにおいては、先に述べたように、トナーの外添剤として特定の疎水特性を有する疎水性シリカ微粉体を使用することが好ましいが、この場合の疎水性シリカ微粉体の粒径としては、個数平均粒径(長さ平均)が0.1 $\mu\text{m}$ 以下、更には、5乃至50nmのものを使用することが好ましい。又、本発明で用いる高疎水性シリカ微粉体は、窒素吸着法で測定した場合の比表面積が、10乃至550 $\text{m}^2/\text{g}$ 、更には50乃至500 $\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

【0046】更に、本発明で使用する疎水性シリカ微粉体としては、その帯電量が、鉄粉に対して-30乃至-400 $\mu\text{g}/\text{g}$ の負摩擦帯電性を有するものを使用することが好ましく、更には、鉄粉に対して-50乃至-300 $\mu\text{g}/\text{g}$ のものを使用することが好ましい。

【0047】又、本発明で用いる上記のような特性を有する高疎水性シリカ微粉体は、トナー粒子100重量部に対して、0.6~3.0重量部の割合で添加されて使用されることが好ましい。即ち、添加量が0.6重量部より少ない場合は、充分な画像濃度を得ることが困難であり、3.0重量部より少ない場合には、ドラム融着等の弊害が生じるので好ましくない。より好ましくは、2.0重量部より少ない場合に、本発明の目的を好適に達成することが可能となる。

【0048】本発明のトナーにおいては、その所期の目的をより充分に解決するために、上記に説明した疎水性シリカ微粉体の他に、更に、第2の無機微粉体を添加することが望ましい。第2の無機微粉体としては、例えば、酸化鉄、酸化クロム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ケイ素、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム等が挙げられる。本発明においては、これらの中でも特に、複合酸化物を用いることが好ましく、例えば、チタン酸ストロンチウム微粉体、チタン酸カルシウム微粉体、或いはチタン酸ケイ素微粉体を用いることが好ましい。

【0049】又、これらの第2の無機微粉体としては、その一次粒子の個数平均粒径が、0.12~3.0 $\mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。一次粒子の個数平均粒径が0.12 $\mu\text{m}$ より小さい場合は、画像流れ防止効果に対して好ましくない影響があり、一方、3.0 $\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、ドラム表面へ傷をつけ易くなるので好ましくない。

【0050】上記の本発明で使用する疎水性シリカ微粉体や、必要に応じて添加させる上記した第2の無機微粉

子の個数平均粒径とは、以下の方法で測定した値である。電子顕微鏡S-800(日立製作所社製)を用いて、先ず、本発明のトナーを構成する疎水性シリカ微粉体については10,000~20,000倍、第2の無機微粒子については1,000~20,000倍の倍率で写真撮影を行う。次に、撮影された微粒子から、疎水性シリカ微粉体については0.001 $\mu$ m以上の粒子を、第2の無機微粒子については0.005 $\mu$ m以上の粒子を、夫々ランダムに100乃至200個を抽出し、ノギス等の測定機器を用いて夫々の直径を測定し、平均化したものを各無機微粒子の個数平均粒径とする。

【0051】本発明のトナーへの第2の無機微粉体の添加量としては、本発明の課題をより良好に解決するために、トナー粒子100重量部に対して、0.3乃至5.0重量部程度を添加することが好ましい。即ち、0.3重量部より少ない場合は、画像流れが発生し易くなり好ましくなく、5.0重量部より多い場合は、ドラム融着が発生し易くなるので好ましくない。

【0052】本発明のトナーは、少なくとも上記したような特性を有する疎水性シリカ微粉体とトナー粒子とから構成されるが、トナー粒子としては、一般に用いられる構成のトナー粒子が用いられる。トナー粒子は、通常、結着樹脂及び着色剤等を有する着色樹脂組成物からなるが、以下、これについて説明する。先ず、トナー粒子に用いられる結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。これらの中でも、本発明の特定の疎水特性を有するトナーに好適に用いられるのは、スチレン系の結着樹脂である。

【0053】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、

アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。

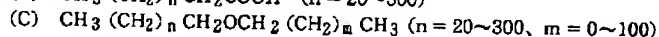
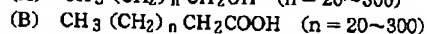
【0054】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0055】更に、本発明のトナーを構成する場合に用いられるスチレン系の結着樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)において、少なくとも $0.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 及び $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^6$ の領域にメインピーク及びサブピークを有するものが好ましい。更に、このようなスチレン系樹脂の中でも、テトラヒドロフラン(THF)不溶分を有さないものが好ましく、又、重量平均分子量(Mw)が、 $1.5 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^6$ 、より好ましくは、 $1.8 \times 10^5 \sim 3.2 \times 10^5$ であるものを用いることが好ましい。

【0056】本発明のトナーにおいては、トナー粒子中にワックスが含有されていることが好ましい。この際に使用するワックスとしては、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等が挙げられるが、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。

【0057】特に、本発明で好ましく用いられるワックスとしては、一般式R-Y(式中、Rは、炭化水素基を

示し、Yは水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基又はスルホニル基を示す。)で表されるものが挙げられる。更に、上記一般式R-Yで示されるワックスの中でも、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による重量平均分子量(Mw)が3、

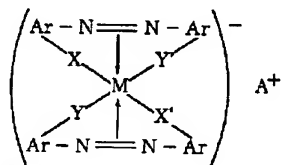


【0059】上記化合物(B)及び(C)は化合物(A)の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。上記化合物(A)から誘導される化合物であれば、上記例に示したもの以外のものでも使用できる。本発明で使用し得る特に好ましいワックスとしては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n=20\sim300$ )で表される長鎖アルキルアルコール、及びこれらを主成分とする混合物が挙げられる。

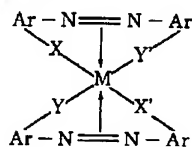
【0060】本発明のトナーを構成するトナー粒子中には荷電制御剤が含まれていてもよいが、荷電制御剤として有機金属化合物を用いることが好ましい。更に、有機金属化合物の中でも、特に気化性や昇華性に富む有機化合物を配位子や対イオンとして含有するものが有用である。

【0061】このような金属錯体としては、次に示した一般式で表わされるアゾ系金属錯体がある。

【化9】



或いは、



000以下であるものを好ましく用いることができる。

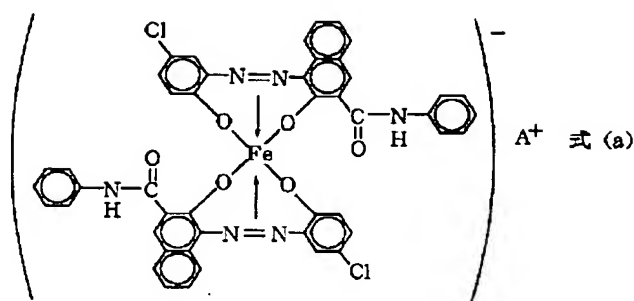
【0058】上記のような要件を満足する具体的な化合物としては、下記(A)、(B)及び(C)等が挙げられる。

【化8】

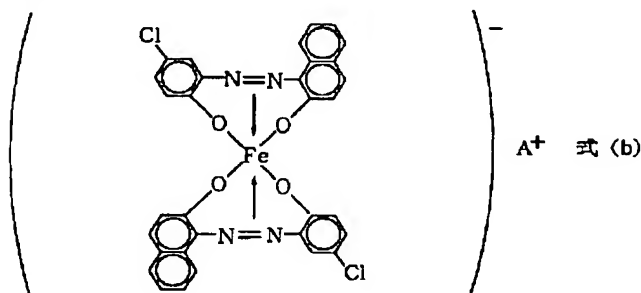
【0062】上記式中、式中Mは配位中心金属を表し、配位数6のCr、Co、Ni、Mn、Fe、Al、Ti、Sc、V等を示す。Arは、フェニル基、ナフチル基の如きアリール基であり、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び、炭素数1~18のアルキル基やアルコキシル基がある。X、X'、Y、Y'は、-O-、-CO-、-NH-、-NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基)である。A<sup>+</sup>は、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又は、脂肪族アンモニウムイオン或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。)

【0063】下記に、本発明のトナーを形成する場合に良好に利用できる上記一般式で表わされるアゾ系金属錯体の具体例(a)~(c)を示す。

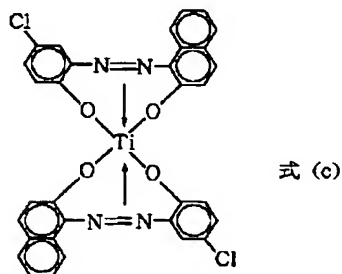
【化10】



( $A^+$ :  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , 脂肪族アンモニウムイオン、  
或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。)



( $A^+$ :  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , 脂肪族アンモニウムイオン、  
或いは、これらいずれかの混合イオンを示す。)



【0064】本発明のトナーは磁性トナーとすることもできるが、この場合に好適に用いられる磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガ、アルミニウム、ケイ素等の元素を含む磁性金属酸化物等が挙げられる。中でも、四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄等の酸化鉄を主成分とするものが好ましい。更に、トナーの流動性向上及び帯電性コントロールの観点から、ケイ素原子を含有するものであることが好ましい。特に、磁性トナー粒子が小径になると、トナー粒子母体の流動性が低下するため、前述した本発明で使用する疎水性シリカ微粉体を添加するだけでは十分な流動性が得られず、良好な帯電性を得られなくなり、本発明の目的を達成することが困難な場合が生ずる。ケイ素原子の含有量は磁性体に対して0.2乃至2.0重量%含有されていることが好ましく、0.2重量%より少ない場合は十分な流動性が得られず、文字シャープ性の悪化、ベタ黒濃度薄等の弊害が生ずる。2.0重量%より多く含有させると、特に高温高湿環境において画像濃度低下を生じ易くなる。ケイ素原子の含有量は、より好ましくは0.3

乃至1.7重量%の場合である。特に、磁性体の表面にケイ素原子が0.05乃至0.5重量%存在する場合はより好ましい。

【0065】ケイ素原子は水溶性ケイ素化合物の形で磁性体生成時に添加してもよく、磁性体の生成、ろ過、乾燥後、ケイ酸化合物の形で添加し、ミックスマラー等で表面に固着させてもよい。これら磁性体の粒子としては、窒素吸着法によるBET比表面積が、好ましくは、2乃至30  $m^2/g$ 、特に3乃至28  $m^2/g$ のものを使用することが好ましい。更に、モース硬度が5乃至7の磁性粒子を用いることが好ましい。

【0066】又、使用する磁性粒子の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状等があるが、8面体、6面体、球形、不定型等の異方性の少ないものが好ましい。特に、磁性粒子の球形度 $\psi$ が0.8以上であることが、画像濃度を高める上で好ましい。磁性粒子の平均粒径としては、0.05乃至1.0  $\mu m$ が好ましく、更に好ましくは、0.1乃至0.6  $\mu m$ 、特に、0.1乃至0.4  $\mu m$ が好ましい。

【0067】本発明のトナーにおけるこれらの磁性体の含有量は、結着樹脂100重量部に対して30乃至200重量部、好ましくは60乃至200重量部、更には、70乃至150重量部がよい。30重量部未満では搬送性の点で劣り、現像剤担持体上のトナー層にムラが生じて画像ムラとなる傾向があり、更に、磁性トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度低下が生じ易い傾向がある。一方、磁性体の含有量が200重量部を超えると、定着性が低下する可能性がある。

【0068】本発明のトナーを作製する方法としては、公知の方法が用いられる。例えば、トナー原料として、結着樹脂、及び、ワックス、金属塩或いは金属錯体、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を適宜に用い、原料中の樹脂類を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルuderの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめ、この中に、金属化合物、顔料、染料、磁性体等を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なってトナー粒子を得る。上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いて所望の粒度分布を有するトナー粒子を得ることが好ましい。

【0069】更に、上記分級工程で得られたトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ微粉体を含む外添剤を、約0.6〜3.0重量部の範囲で添加し、混合させて本発明のトナーを得る。かかる外添混合工程に使用する装置の好ましいものとしては、FM-500、-300、-75、-10等の名称を有する三井三池化工機製のヘンシェルミキサーを挙げることができる。

【0070】次に、図3に、上記で説明したような構成を有する本発明のトナーを好適に用いることのできる画像形成装置の一例の概略を示したが、それに基づき本発明の画像形成方法について説明する。図中の1は回転ドラム状の静電潜像担持体であり、その周囲には一次帯電装置である帯電ローラー（帯電部材）2、露光光学系3、トナー担持体5を有する現像装置4、転写装置9、クリーニング装置11が配置されている。

【0071】この画像形成装置においては、まず、一次帯電装置としての帯電ローラー2によって感光体である静電潜像担持体1の表面が一様に帯電され、次に、露光光学系3により像露光されて静電潜像担持体1の表面に静電潜像が形成される。ここで、本発明の画像形成方法において好適に用いられる静電潜像担持体の帯電部材としては、静電荷像担持体に接触配置される接触帯電部材が挙げられるが、その形状については特に限定されるものではなく、図3に示したようなローラー状であってもよいし、ブレード状やブラシ状等、いずれのものでもよい。これらの帯電部材に印加される電圧は、直流電圧は絶対値で200〜2,000Vであることが好ましく、

交流電圧は、ピーク間電圧が400〜4,000Vで、周波数が200〜3,000Hzであることが好ましい。

【0072】次いで、磁石を内包する（不図示）トナー担持体5の表面上に、トナー層厚規制部材6によりトナーコート層が形成され、トナー担持体5によって現像部に担持・搬送される。本発明の画像形成方法においては、この際に先に説明した本発明のトナーを用いることを特徴とする。そして、現像部において、静電潜像担持体1の導電性基体とトナー担持体5との間のバイアス印加手段8により、交互バイアス、パルスバイアス及び／又は直流バイアスを印加しながら、静電潜像担持体1上に形成されている静電潜像を、本発明のトナーによって現像してトナー画像が形成される。

【0073】次に、上記のようにして現像されたトナー画像は、転写紙Pを搬送し転写装置としての転写ローラー9及び電圧印加手段10により、転写紙Pの背面からトナーと逆極性の電荷が加えられて、転写紙P上へと静電転写される。更に、トナー画像が転写された転写紙Pを、加熱加圧ローラー定着器12を透過させることによって、転写紙P上に定着画像が得られる。上記転写工程後の静電潜像担持体上に残留したトナーは、クリーニング装置としてのクリーニングブレード11により除去されて、クリーナー14に回収され、その後、再び一次帯電以下の工程が繰り返されて画像形成が行なわれる。

【0074】上述の感光ドラムの如き静電荷像担持体や現像装置、クリーニング手段等の構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合してプロセスカートリッジを構成し、このプロセスカートリッジを装置本体に対して着脱可能に構成することもできる。例えば、帯電部材及び現像装置を感光体ドラムとともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレール等の案内手段を用いて着脱自在の構成にしてもよい。この時、上記のプロセスカートリッジの方にクリーニング手段を伴って構成してもよい。

【0075】図4は、本発明の装置ユニットであるプロセスカートリッジの一実施例を示したものである。本実施例では、現像装置4、ドラム状の静電荷像担持体（感光体ドラム）1、クリーニングブレード11を有するクリーナ14、一次帯電部材2を一体としたプロセスカートリッジ16が例示される。このようなプロセスカートリッジにおいては、現像装置4の磁性トナー13が無くなった時に、新たなカートリッジと交換される。図4に示した例では、現像装置4のトナー容器15中には磁性トナー13が収納されており、現像時には、感光体ドラム1とトナー担持体としての現像スリーブ5との間に所定の電界が形成され、現像工程が好適に実施されるためには、感光体ドラム1と現像スリーブ5との間の距離は非常に大切である。

【0076】図4に示したプロセスカートリッジにおいて、現像装置4は磁性トナー13を収容するためのトナー容器15と、トナー容器15内の磁性トナー13をトナー容器15から静電荷像担持体1に対向している現像域へと担持・搬送する現像スリーブ5と、現像スリーブ5にて担持され、現像域へと搬送される磁性トナーを所定厚さに規制し、現像スリーブ上にトナー薄層を形成するためのトナー層厚規制部材としての弾性ブレード6とを有する。

【0077】前記現像スリーブ5は、任意の構造とし得る。通常は、図示しない磁石を内蔵した非磁性の現像スリーブ5から構成される。現像スリーブ5は、図示されているように円筒状の回転体とすることもできる。循環移動するベルト状とすることも可能である。その材質としては、通常、アルミニウムやSUSが用いられることが好ましい。

【0078】又、前記弾性ブレード6は、ウレタンゴム、シリコンゴム、NBRの如きゴム弾性体；リン青銅、ステンレス板の如き金属弾性体；ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレン等の如き樹脂弾性体で形成された弾性板で構成される。弾性ブレード6は、その部材自体の持つ弾性により現像スリーブ5に当接され、鉄の如き剛体から成るブレード支持部材にてトナー容器15に固定される。弾性ブレード6は、線圧5～80g/cmで現像スリーブ5の回転方向に対してカウンター方向に当接することが好ましい。このような弾性ブレード6の代わりに、鉄の如き磁性ドクターブレードを用いることも可能である。

【0079】上記した例では、一次帯電手段として、接触帯電部材として帯電ローラー2を用いて説明したが、本発明はこれに限定されず、帯電ブレード、帯電ブラシの如き接触帯電手段でもよい。この接触帯電部材は、帯電によるオゾンの発生が少ない点で好ましい。転写手段としては、転写ローラー9を用いて説明したが、転写ブレードの如き接触帯電手段でもよく、更に、非接触のコロナ転写手段でもよい。しかしながら、こちらも転写によるオゾンの発生が少ない点で接触帯電手段の方が好ましい。

【0080】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するもので

はない。尚、「部」は重量部を意味する。

#### 疎水性シリカ微粉体の製造及びその物性

先ず、本発明の実施例及び比較例で使用する疎水性シリカ微粉体I～VIを下記のようにして調製した。

(シリカI) 比表面積200m<sup>2</sup>/gの原体シリカ100部に対し、ヘキサメチルジシラザン16部を水蒸気の下において反応させた。その後、処理後の疎水性シリカ微粉体100部に対して、粘度100cSのシリコンオイル10部を噴霧処理した後、250℃で加熱して疎水処理されたシリカIを得た。表1に、シリカIについての製造条件と、透過率以外の物性値を示した。

又、表2に、シリカIについてのメタノール滴下透過率曲線における透過率(%)のデータを示した。

【0081】(シリカII) シリコンオイルの処理量を15部にした以外は、シリカAと同様の方法でシリカIIを得た。シリカIと同様に、製造条件、物性値及び透過率等を表1及び表2に示した。

【0082】(シリカIII) ヘキサメチルジシラザン添加量を24部にした以外は、シリカAと同様の方法でシリカIIIを得た。シリカIの場合と同様に、製造条件、物性値及び透過率等を表1及び表2に示した。

【0083】(シリカIV) ヘキサメチルジシラザン添加量を32部にした以外は、シリカAと同様の方法でシリカIVを得た。シリカIの場合と同様に、製造条件、物性値及び透過率等を表1及び表2に示した。

【0084】(シリカV) シリコンオイルの処理量を15部にする以外は、シリカIVと同様の方法でシリカVを得た。シリカIの場合と同様に、製造条件、物性値及び透過率等を表1及び表2に示した。

【0085】(シリカVI) 比表面積200m<sup>2</sup>/gの原体シリカ100部に対して、ヘキサメチルジシラザンを噴霧反応させた。その後、処理後の疎水性シリカ微粉体100部に対して、n-ヘキサンに溶解させた粘度100cSのシリコンオイル10部を噴霧処理した後、350℃で加熱して、シリカVIを得た。シリカIの場合と同様に、製造条件、物性値及び透過率等を表1及び表2に示した。

【0086】

【表1】表1：疎水性シリカ微粉体製造上の特徴及び物性

	疎水化処理				疎水性シリカ微粉体の物性		
	シランカップリング処理	シリコンオイル処理			カーボン量 (wt %)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	電荷量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )
	仕込み量* (重量部)	仕込み量* (重量部)	溶剤使用有無	加熱温度(°C)			
シリカ I	16	10	無	250	5.0	110	101
シリカ II	16	15	無	250	6.2	103	110
シリカ III	24	10	無	250	5.1	108	103
シリカ IV	32	10	無	250	5.2	107	104
シリカ V	32	15	無	250	6.2	102	112
シリカ VI	16	10	有	350	5.0	111	88

\* : 原体シリカ 100 重量部に対する量

【0087】

【表2】表2 : メタノール滴下透過率曲線から読み取

たシリカ微粉体の疎水特性の測定用サンプル中のメタノール含有量(体積%)に対する透過率(%)の値

シリカ	測定用サンプル液中のメタノール含有率(体積%)												
	70未満	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
I	98 以上	98 以上	98	97	95	93	88	80	65*				
II	98 以上	98 以上	98 以上	98	96	95	90	87	65* (77.50時)				
III	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	87	86	95	92	65*			
IV	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	93	88	83	67* (80.50時)
V	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	97	94	89	84	68*
VI	98 以上	98 以上	98	96	90	83	75	65* (75.50時)					

\* : 滴定終点を示す。

【0088】

## トナーの作成及び評価結果

## &lt;実施例1&gt;

- ・結着樹脂(スチレン系樹脂、GPCにおいて、分子量1.5万にメインピーク、分子量6.5万にサブピークを有する) 100重量部
- ・磁性体( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 100重量部
- ・荷電制御剤(モノアゾ鉄錯体) 2重量部
- ・ワックス(高分子アルコール系ワックス) 5重量部

上記混合物を、130°Cに加熱された2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉砕し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、更に、エルボージェット分級機で重量平均径(D4)5.8 $\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

【0089】上記で得られたトナー粒子100部に、比表面積110( $\text{m}^2/\text{g}$ )の疎水性シリカ微粉体Iを1.5部加えて、ヘンシェルミキサーで混合して本実施例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)

のデータを示した。

【0090】図4に示すプロセスカートリッジを装着した図3に示した構成の画像形成装置を用い、以下の画像評価方法に従い評価を行った。その際、プロセスカートリッジとしてヒューレットパッカード社製「LBP-5L」を用いた。そして、この「LJ-5L」のプロセスカートリッジに上記で得た本実施例のトナーをセットして画像形成を行なった。得られた結果を表4に示した。上記「LJ-5L」は、一次帯電部材として、感光体表面に当接する接触帯電ローラーを用い、この帯電ローラ



一に、直流電圧：-625V、交流電圧：ピーク間電圧1.8kV、周波数370Hzの帯電電圧を印加して、感光体に一次帯電を行うものである。又、転写ローラーには、2.3kVの電圧を印加して転写を行った。

【0091】(1) ドラム融着の評価

画像面積比率約3%の画像を、高温・高湿環境(33.0℃、95%RH)下で2,500枚連続してプリントアウトした後、A4サイズの記録紙全面にベタ黒画像を形成し、ベタ黒画像上に生ずる白点の発生の程度を評価した。評価は、下記の基準によって行なった。

A：A4サイズの記録紙上に白点が全く発生しない。

AB：AとBの中間レベル。

B：AとCの中間レベル。

C：A4サイズの記録紙上に白点が10点程度みられる。

D：CとEの中間レベル。

E：A4サイズの記録紙上に白点が100点以上見られる。

【0092】(2) 画像流れ

画像面積比率約3%の画像を高温・高湿環境(33.0℃、95%RH)下で2,500枚連続プリントアウトした後、2,500枚後の画像流れの程度により評価した。本評価においては、経験上、画像流れが発生し易いタルクを填料として用いている紙(33.0℃、95%RHで吸湿量10%にしたもの)を評価用紙とした。尚、紙の吸湿量は、Infrared Engineering製MOISTREX MX 5000を用いて測定した。評価は、下記の基準によって行なった。

A：画像流れが全く発生しない。

AB：AとBの中間レベル。

B：AとCの中間レベル。

C：画像流れが発生しているが、文字が何か判別できる。

D：CとEの中間レベル。

E：画像流れが発生し、文字が何か判別できない。

【0093】(3) ドラム削れ

画像面積比率約3%の画像を低温・低湿環境(15.0℃、10%RH)下で3,000枚連続プリントアウトした後、ドラムの削れ量を測定し、1,000枚の値に換算した値を用いた。測定は、フィッシャー社製の膜厚測定機を用いて行った。

【0094】(4) 転写効率

常温常湿環境(25.0℃、60%RH)において、ドラム上に形成されたベタ黒画像から転写効率を調査した。転写効率の値は、転写後の転写紙上に存する単位面積あたりのトナー量に転写後のドラム上に残った単位面積あたりのトナー量を加えた値で、転写後の転写紙上に存する単位面積あたりのトナー量を割った値である。

【0095】<実施例2>シリカ微粉体IIを用いる以外は、実施例1と同様にして本実施例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)のデータを示した。

又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0096】<実施例3>シリカ微粉体IIIを用いる以外は、実施例1と同様にして本実施例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線における透過率(%)のデータを示した。又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0097】<実施例4>シリカ微粉体IVを用いる以外は、実施例1と同様にして本実施例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)のデータを示し、図1に、エタノール滴下透過率曲線を示した。又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0098】<実施例5>シリカ微粉体Vを用いる以外は、実施例1と同様にして本実施例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)のデータを示した。

又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0099】<比較例1>本発明で規定する特有の疎水特性を有さない疎水性シリカ微粉体であるシリカVIを使用する以外は、実施例1と同様にして、本比較例のトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)のデータを示し、図2に、エタノール滴下透過率曲線を示した。又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0100】<比較例2>結着樹脂がスチレン系樹脂で、GPCによる分子量分布で、6,500にメインピークを有するのみで、他にピークを有さず、ゲル分を40%有するものを使用し、ワックスとしてはポリプロピレン4部を使用する以外は、実施例1と同様にして、D4が7.2μmのトナー粒子を得た。疎水性シリカVIをトナー粒子100部に対して、1.2部加えてトナーを得た。表3に、得られたトナーについてのエタノール滴下透過率曲線から読み取った透過率(%)のデータを示した。又、実施例1と同様の方法で評価し、その結果を表4に示した。

【0101】

【表3】表3：エタノール滴下透過率曲線から読み取ったトナーの疎水特性の測定用サンプル中のエタノール含有量(体積%)に対する透過率(%)の値

	トナーの疎水特性測定用サンプル液中のエタノール含有率 (体積%)										
	25 以上 33 未満	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
実施例 1	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	92	86	77	65*		
実施例 2	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	93	88	78	65*		
実施例 3	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	98	90	80	70*		
実施例 4	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	97	88	77	73	72*	(41.50時)
実施例 5	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	97	90	80	75	73*	
比較例 1	98 以上	98 以上	98 以上	98 以上	98	92	80	52*			
比較例 2	98 以上	98 以上	98	97	93	60	58*				(37.50時)

\*: 滴定終点を示す。

【0102】

【表4】表4：評価結果

	トナー粒度		シリカ (SiO <sub>2</sub> ) 種	一般画像特性			
	D4 ( $\mu\text{m}$ )	10.1 $\mu\text{m}$ 以上 (体積%)		ドラム等 融着	画像流れ	ドラム削れ量 ( $\mu\text{m/k}$ )	転写効率 (%)
実施例 1	5.8	0.5	I	C	B	2.25	89
実施例 2	5.8	0.5	II	B	C	2.05	90
実施例 3	5.8	0.5	III	AB	A	1.95	91
実施例 4	5.8	0.5	IV	A	A	1.92	92
実施例 5	5.8	0.5	V	A	AB	1.88	93
比較例 1	5.8	0.5	VI	D	C	2.45	85
比較例 2	7.0	3.5	VI	C	D	2.25	82

【0103】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特有の疎水特性を有する超微粒径トナーとすることで、画像形成に使用した場合に、高温高湿下においてもドラム融着及び画像流れの発生を防止でき、しかも転写効率が高く、ドラム削れ量が減少できるのでドラムの長寿命化を達成できる優れた特性のトナーが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4のトナーについて得られたエタノール滴下透過率曲線である。

【図2】比較例4のトナーについて得られたエタノール滴下透過率曲線である。

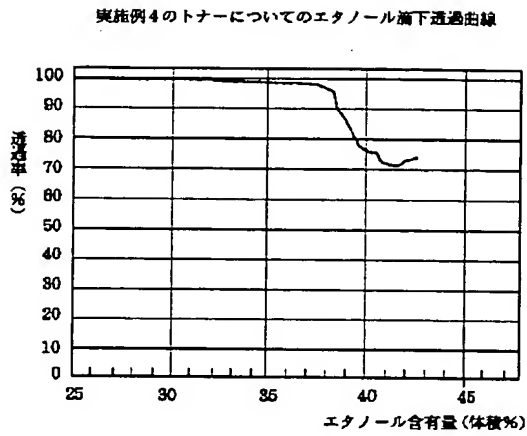
【図3】本発明の画像形成方法を適用した画像形成装置の一例の概略図である。

【図4】本発明のプロセスカートリッジの一実施例を示す説明図である。

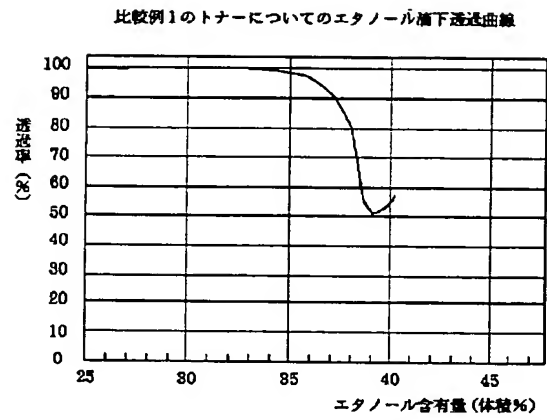
【符号の説明】

- 1：潜像担持体
- 2：一次帯電装置
- 3：露光光学系
- 4：現像装置
- 5：トナー担持体
- 6：トナー層厚規制部材
- 7：トナー攪拌手段
- 8：現像バイアス電源
- 9：転写装置
- 10：転写電流発生装置
- 11：クリーニング手段
- 12：定着装置
- 13：トナー
- 14：クリーナー
- 15：トナー容器
- 16：プロセスカートリッジ

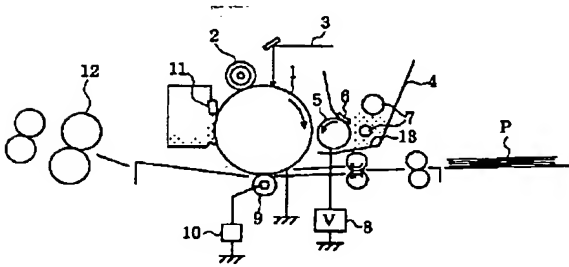
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

